

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-073145

**(43)Date of publication of application : 21.03.2001**

(51)Int.Cl.

**C23C 16/448**

C23C 16/18

H01L 21/285

**(21)Application number : 11-253445**

**(71)Applicant : TOKYO ELECTRON LTD**

(22)Date of filing : 07.09.1999

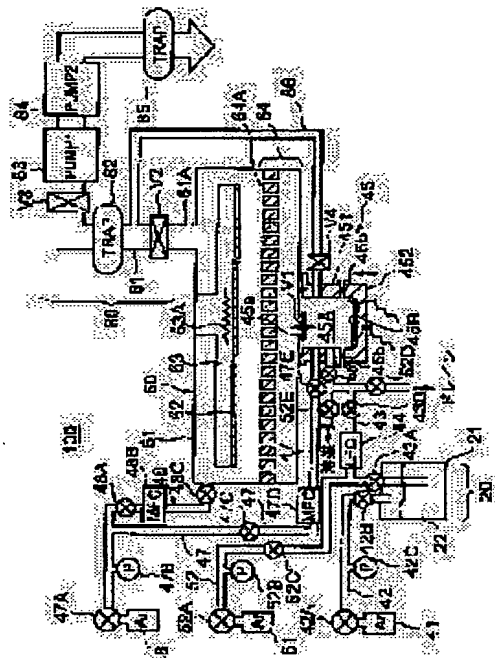
(72)Inventor : BUZAN BANSON  
KOJIMA YASUHIKO  
HOSHINO TOMOHISA

## (54) CHEMICAL VAPOR DEPOSITION SYSTEM AND CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To stably convey a liq. and to obtain a deposition film of high quality on the surface of the substrate to be treated by providing the vicinity of a treating vessel with an accessory chamber, feeding a liq. composed of a mixture of a raw material compd. and a stabilizer, removing the excess stabilizer in the accessory chamber, thereafter vaporizing the raw material compd. and feeding it to a reaction chamber.

**SOLUTION:** This raw material compound is a liq. obtd. by stabilizing Cu+1 (hexafluoroacetylacetate) by a (metoxy) (methyl)silylolefin ligand such as trimethylvinylsilane. A liq. raw material mixture 22 obtd. by excessively adding trimethylvinylsilane as a stabilizer thereto is held in a raw material vessel 21. By pressurized gas, the liq. raw material mixture 22 is fed to an accessory chamber 45 and is heated and vaporized by a freely attachable and detachable vessel 45B, where the excessive stabilizer released from the liq. raw material mixture 22 via an exhaust system 80 is removed, thereafter, together with sweep gas fed from a sweep gas source 46, the vapor of the raw material compd. is fed to a shower head in a treating vessel.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

**[Date of final disposal for application]**

[Patent number]

**[Date of registration]**

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

**[Date of extinction of right]**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-73145

(P2001-73145A)

(43) 公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 2 3 C 16/448		C 2 3 C 16/448	4 K 0 3 0
16/18		16/18	4 M 1 0 4
H 0 1 L 21/285		H 0 1 L 21/285	C

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-253445

(22) 出願日 平成11年9月7日 (1999.9.7)

(71) 出願人 000219967

東京エレクトロン株式会社

東京都港区赤坂5丁目3番6号

(72) 発明者 ブザン パンソン

山梨県韭崎市長坂町三ツ沢650 東京エレクトロン株式会社内

(72) 発明者 小島 康彦

山梨県韭崎市長坂町三ツ沢650 東京エレクトロン株式会社内

(74) 代理人 100070150

弁理士 伊東 忠彦

最終頁に続く

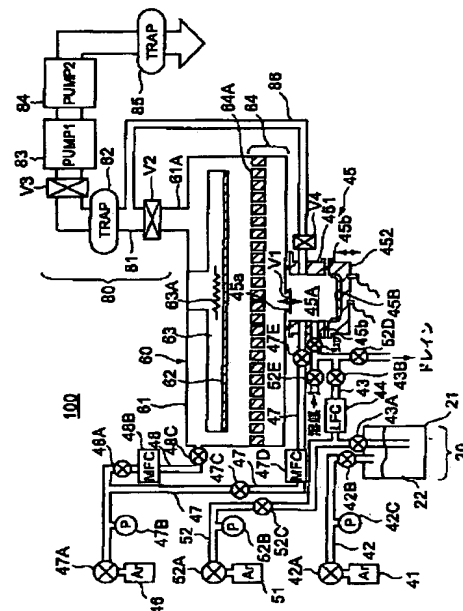
(54) 【発明の名称】 化学気相堆積装置、および化学気相堆積方法

(57) 【要約】

【課題】 液体プリカーサー化合物を原料に使う化学気相堆積装置において、原料容器から処理容器まで、前記液体プリカーサー化合物を安定に輸送する。

【解決手段】 処理容器に隣接して副室を設け、前記液体プリカーサー化合物に対して安定化剤を過剰に含む液体原料混合物を前記副室に給送し、前記副室で気化したプリカーサー化合物を処理容器に供給する前に、過剰な安定化剤を前記副室を排気することにより除去する。

本発明の第2実施例による化学気相堆積装置の構成を示す図



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料化合物と安定化剤との混合物よりなる液体を保持する原料容器と、被処理基板を保持する基板載置台を備え、前記原料化合物の分解反応により、前記基板載置台上に保持された前記被処理基板の表面に、堆積を行なう処理容器と、前記液体を、前記原料容器から前記処理容器に供給する供給系と、前記処理容器を排気する排気系とを備え、前記供給系は、前記処理容器の近傍に、前記安定化剤を除去する副室を備えたことを特徴とする化学気相堆積装置。

【請求項2】 前記副室には、前記供給系を輸送されてきた前記液体を保持し、これを気化させる気化室と、前記液体から分離した前記安定化剤を前記気化室から除去する排気口とを有し、前記排気口は、前記排気系に接続されたことを特徴とする請求項1記載の化学気相堆積装置。

【請求項3】 前記副室は、前記処理容器の外側に、前記処理容器に隣接して形成されていることを特徴とする請求項1または2記載の化学気相堆積装置。

【請求項4】 前記処理容器の外壁には、前記副室と前記処理容器内部の空間とを連通する開口部が形成され、さらに前記開口部には開閉自在な弁が形成されていることを特徴とする請求項3記載の化学気相堆積装置。

【請求項5】 前記副室は、前記処理容器の内側に形成されていることを特徴とする請求項1または2記載の化学気相堆積装置。

【請求項6】 前記気化室には前記液体を保持する容器が、取り外し自在に設けられていることを特徴とする請求項3～5のうち、いずれか一項記載の化学気相堆積装置。

【請求項7】 前記副室と前記処理容器との間には、前記副室で気化した原料化合物を、前記副室から前記処理容器に、第1の開閉弁を介して供給する供給経路が形成され、

前記排気系は、前記処理容器を、第2の開閉弁と、トラップと、第3の開閉弁と、第1のポンプと、第2のポンプとを順次経由して排気する排気経路と；前記供給経路のうち前記副室と前記第1の開閉弁との間の部分と、前記排気経路のうち前記第2の開閉弁とトラップとの間の部分とをバイパスさせる第1のバイパス経路と；前記第1のバイパス経路に設けられた第4の開閉弁と；前記排気経路のうち前記処理容器と前記第2の開閉弁との間の部分と、前記第3の開閉弁と第1のポンプとの間の部分をバイパスさせる第2のバイパス経路と；前記第2のバイパス経路に設けられた第5の開閉弁と；前記排気経路のうち前記トラップと前記第3の開閉弁との間の部分と、前記第1のポンプと第2のポンプとの間の部分をバイパスさせる第3

のバイパス経路と；前記第3のバイパス経路に設けられた第6の開閉弁とを含むことを特徴とする請求項1～6のうち、いずれか一項記載の化学気相堆積装置。

【請求項8】 前記第1～第6の開閉弁は、前記第1の開閉弁、前記第2の開閉弁および前記第3の開閉弁が閉鎖され、前記第4の開閉弁、前記第5の開閉弁および前記第6の開閉弁が開放された第1の状態と、前記第1の開閉弁、前記第2の開閉弁および前記第3の開閉弁が開放され、前記第4の開閉弁、前記第5の開閉弁および前記第6の開閉弁が閉鎖された第2の状態との間で切替え制御されることを特徴とする請求項7記載の化学気相堆積装置。

【請求項9】 副室を備え、前記副室に原料化合物と安定化剤の混合物を液体の形で供給され、前記副室において前記安定化剤を除去した後、前記原料化合物を反応容器に供給し、化学気相堆積を行なう化学気相堆積方法において、(a) 前記副室において、前記液体を供給する工程と、(b) 前記工程(a)の後、前記副室において、前記安定化剤を気化する工程と、(c) 前記工程(b)の後、前記副室を排気する工程と、(d) 前記副室において、前記原料化合物を気化させ、これを前記反応容器に供給する工程とよりなることを特徴とする、化学気相堆積方法。

【請求項10】 処理容器と、前記処理容器に原料化合物を供給する供給経路と、前記処理容器を排気する排気系とを備えた化学気相堆積装置において、前記供給経路は第1の開閉弁を備え、前記排気系は、前記処理容器を、第2の開閉弁と、トラップと、第3の開閉弁と、第1のポンプと、第2のポンプとを順次経由して排気する排気経路と；前記供給経路のうち前記前記第1の開閉弁よりも上流側の部分と、前記排気経路のうち前記第2の開閉弁とトラップとの間の部分とをバイパスさせる第1のバイパス経路と；前記第1のバイパス経路に設けられた第4の開閉弁と；前記排気経路のうち前記処理容器と前記第2の開閉弁との間の部分と、前記第3の開閉弁と第1のポンプとの間の部分をバイパスさせる第2のバイパス経路と；前記第2のバイパス経路に設けられた第5の開閉弁と；前記排気経路のうち前記トラップと前記第3の開閉弁との間の部分と、前記第1のポンプと第2のポンプとの間の部分をバイパスさせる第3のバイパス経路と；前記第3のバイパス経路に設けられた第6の開閉弁とを含むことを特徴とする化学気相堆積装置。

【請求項11】 前記第1～第6の開閉弁は、前記第1の開閉弁、前記第2の開閉弁および前記第3の開閉弁が閉鎖され、前記第4の開閉弁、前記第5の開閉弁および前記第6の開閉弁が開放された第1の状態と、前記第1の開閉弁、前記第2の開閉弁および前記第3の開閉弁が開放され、前記第4の開閉弁、前記第5の開閉弁および

前記第6の開閉弁が閉鎖された第2の状態との間で切替え制御されることを特徴とする請求項10記載の化学気相堆積装置。

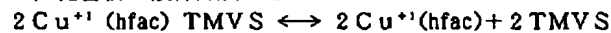
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は一般に化学気相堆積技術に係り、特に原料を安定化剤と共に、液体の形で供給し、所望の層の堆積を行なう化学気相堆積装置、およびかかる化学気相堆積装置を使った堆積方法に関する。化学気相堆積技術は、半導体装置や液晶表示パネル、あるいはその他の平面表示パネルの製造を含む様々な分野で使われている。特に銅(Cu)層を堆積する化学気相堆積技術は、高速半導体集積回路装置において多層配線構造を形成するのに重要である。かかる高速半導体集積回路装置においては、多層配線構造中に低抵抗Cu配線層を形成することにより、配線遅延の問題を軽減することが可能になる。また、Cu配線層はCuの原子量が大いため、従来より使われているAl配線層などに比べてエレクトロマイグレーションを受け難い。このため、かかるCu配線層は断線しにくく、最近の、いわゆるサブミクロン、あるいはサブクォーターミクロンとよばれる超微細化半導体装置に使用した場合に、優れた信頼性を確保することができる。

【0002】

【従来の技術】従来より、Cu層の化学気相堆積においては、Cu<sup>+</sup>（ヘキサフルオロアセチルアセトネート）（以下Cu(hfac)と略記する）を（メトキシ）（メチル）シリロレフィンリガンドで安定化させた揮発性Cu前駆体（プリカーサー）化合物が液体原料として\*

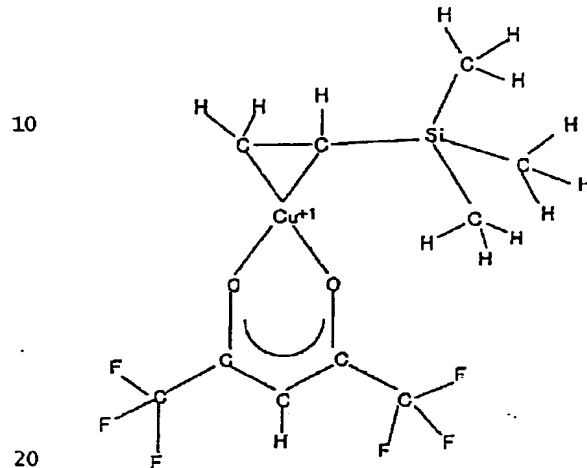


【0006】に従って生じ、その結果、Cu層が基板表面に堆積する。前記（メトキシ）（メチル）シリロレフィンリガンドとしては、前記TMVSの他にも、ジメトキシメチルビニルシラン(DMOMVS)、メトキシメチルビニルシラン(MODMVS)、トリメトキシビニルシラン(TMOVVS)、トリエトキシビニルシラン(TEOVVS)、エトキシメトキシメチルビニルシラン(EOMOMVS)、ジエトキシメチルビニルシラン(DEOMVS)、ジエトキシメトキシビニルシラン(DEOMOVVS)、エトキシジメトキシビニルシラン(EODMOVVS)、エトキシジエチルビニルシラン(EODEVS)、ジエトキシエチルビニルシラン(DEOEVS)、ジメトキシエチルビニルシラン(DMOEVS)、エトキシジメチルビニルシラン(EODMVS)、メトキシジエチルビニルシラン(MODEVS)、およびエチルメトキシメチルビニルシラン(EMOMVS)等の化合物を使うことが可能である。例えば特開平10-195654号公報を参照。

\*使われている。例えば前記（メトキシ）（メチル）シリロレフィンリガンドとして、トリメチルビニルシラン(TMVS)を使った化合物は、Cu(hfac)TMVSとして知られており、構造式

【0003】

【化1】



【0004】で表される。前記Cu(hfac)TMVS前駆体化合物は、化学気相堆積装置の処理容器近傍において気化され、前記処理容器内の基板載置台上に保持されている被処理基板表面近傍において、2個の前記Cu(hfac)TMVS分子が関与する反応が、

【0005】

【化2】

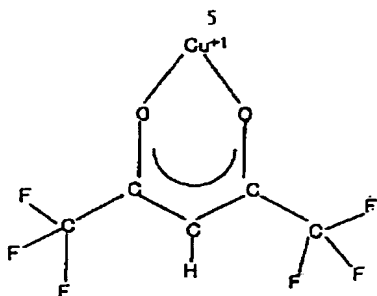
【0007】以下の説明では、簡単のために、前記揮発性Cu前駆体化合物の（メトキシ）（メチル）シリロレフィンリガンドとしてTMVSを使った例で説明するが、TMVSの代わりに上記の様々な化合物を使うことも可能である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来の化学気相堆積装置において、前記基板表面において前記化学式2の反応を生じさせるには、前記化学式1のCu前駆体化合物を、前記化学気相堆積装置10の反応室まで輸送する必要がある。しかし、前記Cu前駆体化合物においては前記TMVSアダクトは離脱してしまい、

【0009】

【化3】



【0010】で示す固形の析出物、あるいは金属相のCuそれぞれ自身が、配管15あるいは気相原料供給ライン16Dの内壁に形成されやすい。かかる固形化合物が析出すると、前記処理容器11へのCu前駆体化合物の供給は不安定になる。そこで本発明は、上記の課題を解決した新規で有用な化学気相堆積装置、およびかかる化学気相堆積装置を使った堆積方法を提供することを概括的課題とする。

【0011】本発明のより具体的な課題は、Cu前駆体化合物等の不安定な原料化合物を、反応容器まで安定に輸送できる化学気相堆積装置、およびかかる化学気相堆積装置を使った堆積方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の課題を、請求項1に記載したように、原料化合物と安定化剤との混合物よりなる液体を保持する原料容器と、被処理基板を保持する基板載置台を備え、前記原料化合物の分解反応により、前記基板載置台上に保持された前記被処理基板の表面に、堆積を行なう処理容器と、前記液体を、前記原料容器から前記処理容器に供給する供給系と、前記処理容器を排気する排気系とを備え、前記供給系は、前記処理容器の近傍に、前記安定化剤を除去する副室を備えたことを特徴とする化学気相堆積装置により、解決する。

【0013】また、本発明は上記の課題を、請求項2に記載したように、前記副室には、前記供給系を輸送されてきた前記液体を保持し、これを気化させる気化室と、前記液体から分離した前記安定化剤を前記気化室から除去する排気口とを有し、前記排気口は、前記排気系に接続されたことを特徴とする請求項1記載の化学気相堆積装置により、解決する。

【0014】また、本発明は上記の課題を、請求項3に記載したように、前記副室は、前記処理容器の外側に、前記処理容器に隣接して形成されていることを特徴とする請求項1または2記載の化学気相堆積装置により、解決する。また、本発明は上記の課題を、請求項4に記載したように、前記処理容器の外壁には、前記副室と前記処理容器内部の空間とを連通する開口部が形成され、さらに前記開口部には開閉自在な弁が形成されていることを特徴とする請求項3記載の化学気相堆積装置により、解決する。

【0015】また、本発明は上記の課題を、請求項5に記載したように、前記副室は、前記処理容器の内側に形成されていることを特徴とする請求項1または2記載の化学気相堆積装置により、解決する。また、本発明は上記の課題を、請求項6に記載したように、前記気化室には前記液体を保持する容器が、取り外し自在に設けられていることを特徴とする請求項3～5のうち、いずれか一項記載の化学気相堆積装置により、解決する。

【0016】また、本発明は上記の課題を、請求項7に記載したように、前記副室と前記処理容器との間には、前記副室で気化した原料化合物を、前記副室から前記処理容器に、第1の開閉弁を介して供給する供給経路が形成され、前記排気系は、前記処理容器を、第2の開閉弁と、トラップと、第3の開閉弁と、第1のポンプと、第2のポンプとを順次経由して排気する排気経路と；前記供給経路のうち前記副室と前記第1の開閉弁との間の部分と、前記排気経路のうち前記第2の開閉弁とトラップとの間の部分とをバイパスさせる第1のバイパス経路と；前記第1のバイパス経路に設けられた第4の開閉弁と；前記排気経路のうち前記処理容器と前記第2の開閉弁との間の部分と、前記第3の開閉弁と第1のポンプとの間の部分をバイパスさせる第2のバイパス経路と；前記第2のバイパス経路に設けられた第5の開閉弁と；前記排気経路のうち前記トラップと前記第3の開閉弁との間の部分と、前記第1のポンプと第2のポンプとの間の部分をバイパスさせる第3のバイパス経路と；前記第3のバイパス経路に設けられた第6の開閉弁とを含むことを特徴とする請求項1～6のうち、いずれか一項記載の化学気相堆積装置により、解決する。

【0017】また本発明は上記の課題を、請求項8に記載したように、前記第1～第6の開閉弁は、前記第1の開閉弁、前記第2の開閉弁および前記第3の開閉弁が閉鎖され、前記第4の開閉弁、前記第5の開閉弁および前記第6の開閉弁が開放された第1の状態と、前記第1の開閉弁、前記第2の開閉弁および前記第3の開閉弁が開放され、前記第4の開閉弁、前記第5の開閉弁および前記第6の開閉弁が閉鎖された第2の状態との間で切替え制御されることを特徴とする請求項7記載の化学気相堆積装置により、解決する。

【0018】また本発明は上記の課題を、請求項9に記載したように、副室を備え、前記副室に原料化合物と安定化剤の混合物を液体の形で供給され、前記副室において前記安定化剤を除去した後、前記原料化合物を反応容器に供給し、化学気相堆積を行なう化学気相堆積方法において、(a) 前記副室において、前記液体を供給する工程と、(b) 前記工程(a)の後、前記副室において、前記安定化剤を気化する工程と、(c) 前記工程(b)の後、前記副室を排気する工程と、(d) 前記副室において、前記原料化合物を気化させ、これを前記反応容器に供給する工程とよりなることを特徴とす

る、化学気相堆積方法により解決する。

【0019】また、本発明は上記の課題を、請求項10に記載したように、処理容器と、前記処理容器に原料化合物を供給する供給経路と、前記処理容器を排気する排気系とを備えた化学気相堆積装置において、前記供給経路は第1の開閉弁を備え、前記排気系は、前記処理容器を、第2の開閉弁と、トラップと、第3の開閉弁と、第1のポンプと、第2のポンプとを順次経由して排気する排気経路と；前記供給経路のうち前記前記第1の開閉弁よりも上流側の部分と、前記排気経路のうち前記第2の開閉弁とトラップとの間の部分とをバイパスさせる第1のバイパス経路と；前記第1のバイパス経路に設けられた第4の開閉弁と；前記排気経路のうち前記処理容器と前記第2の開閉弁との間の部分と、前記第3の開閉弁と第1のポンプとの間の部分をバイパスさせる第2のバイパス経路と；前記第2のバイパス経路に設けられた第5の開閉弁と；前記排気経路のうち前記トラップと前記第3の開閉弁との間の部分と、前記第1のポンプと第2のポンプとの間の部分をバイパスさせる第3のバイパス経路と；前記第3のバイパス経路に設けられた第6の開閉弁とを含むことを特徴とする化学気相堆積装置により、解決する。

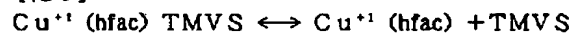
【0020】また、本発明は上記の課題を、請求項11に記載したように、前記第1～第6の開閉弁は、前記第1の開閉弁、前記第2の開閉弁および前記第3の開閉弁が閉鎖され、前記第4の開閉弁、前記第5の開閉弁および前記第6の開閉弁が開放された第1の状態と、前記第1の開閉弁、前記第2の開閉弁および前記第3の開閉弁が開放され、前記第4の開閉弁、前記第5の開閉弁および前記第6の開閉弁が閉鎖された第2の状態との間で切替制御されることを特徴とする請求項10記載の化学気相堆積装置により、解決する。

【作用】本発明は、前記Cu前駆体化合物からのTMVS等の安定化剤の離脱を、前記前駆体化合物を前記安定化剤との液体混合物の形で原料容器中に保持し、かかる液体化合物を前記処理容器近傍に設けられた副室まで給送することにより、解決する。

【0021】すなわち、このようにCu前駆体化合物をTMVS等の安定化剤との液体混合物の形で供給することにより、液体混合物中の安定化剤成分の活動度が増大し、

【0022】

【化4】



【0023】で示される離脱反応が右側に進むのが抑制される。一方、かかる液体混合物をそのまま気化させて処理容器中に供給すると、TMVS等の安定化剤が処理容器中において過剰になり、形成されるCu層の膜質が劣化するため、本発明では、前記副室において、前記液体混合物中の安定化剤を除去するように構成している。

【0024】かかる安定化剤の前記副室からの除去は、前記副室を、前記処理容器を排気する排気系に接続することとされるが、その際前記排気系に、前記反応容器をバイパスして前記副室を排気する第1のバイパス経路と、前記排気系中に設けられ、未反応前駆体化合物等を除去するために設けられたトラップをバイパスする第2のバイパス経路と、前記排気系中に上流側から下流側に向かって設けられた第1および第2のポンプのうち、前記第1のポンプをバイパスする第3のバイパス経路を設け、前記排気系を、前記安定化剤を除去する工程において前記第1～第3のバイパス経路を活性化し、前記安定化剤を除去する工程の後、前記処理容器中に気化Cu前駆体化合物を供給してCu層の堆積を行なう工程において、前記第1～第3のバイパス経路を不活性化するように制御することにより、前記安定化剤の除去工程の際に同時に前記処理容器を真空中に排気することが可能になり、Cu層の堆積工程の効率が向上する。前記第1～第3のバイパス経路を活性化した場合、前記副室は前記第1のバイパス経路、前記トラップ、前記第3のバイパス経路、および第2のポンプを介して排気され、一方前記処理容器は前記第2のバイパス経路、および前記第1、第2のポンプを介して排気される。

【0025】

【発明の実施の形態】[第1実施例]図1は、本発明の第1実施例による、Cu層の化学気相堆積装置10の構成を示す。図1を参照するに、前記堆積装置10は図示しないドライポンプにより排気される処理容器11を有し、前記処理容器11中にはヒータ12Aを組み込まれた基板載置台12が設けられる。また、前記処理容器11中には、前記基板載置台12上に保持された基板(図示せず)に対面するようにシャワーヘッド13が設けられ、前記シャワーヘッド13は前記基板載置台12上の基板表面にCuの気相前駆体化合物を吹き付ける。また、前記処理容器11には、ライン11Aより水素(H<sub>2</sub>)ガスが、前記Cu層堆積工程開始に先立って、前記処理容器11中の内圧を安定させるために供給される。

【0026】前記Cu前駆体化合物は、液体の形で原料容器14に保持されており、前記原料容器14に供給されるArガスにより、バルブ15Aを備え所定の温度に保持された前駆体化合物供給ライン15に押し出される。前記ライン15に押し出された前駆体化合物は、質量流量計15Bを通過し、さらに前記質量流量計15Bにより制御されるバルブ15Cを介して気化器16に供給される。前記前駆体化合物として、前記Cu<sup>+1</sup>(ヘキサフルオロアセチルアセトネート)・トリメチルビニルシラン(Cu(hfac)TMVS)を使う場合には、前記気化器16は50～70℃の温度に保持される。さらに、前記前駆体化合物供給ライン15には、ドレインバルブ15Dが設けられる。

【0027】前記気化器16において前記気相前駆体化

合物はミストあるいは気体の形で噴射され、ライン16A中をバルブ16Bを介して供給される。室温あるいは60°CのH<sub>2</sub>よりなるスリーブガスと共に、前記処理容器11中のシャワーヘッド13に、バルブ16Cを介して供給される。その際、前記バルブ16Cを含む気化器16から処理容器11に至る気相原料供給ライン16Dの温度は、前記Cu(hfac)TMVSをCuの前駆体化合物に使う場合には、前記前駆体化合物の再液化を防ぐため、気化器と同温程度に制御される。また前記シャワーヘッド13は50~70°Cの温度に保持され、また処理容器11自体もシャワーヘッドと同程度の温度に保持される。

【0028】前記前駆体化合物供給ライン15にはドレインが形成され、さらに前記気化器16は、バルブ16Eを介して、ドライポンプ（図示せず）により排気され、前記Cu前駆体化合物から離脱したTMVSアダクトが除去される。図1の化学気相堆積装置を使うことにより、前記処理容器11中において、前記基板上に、先に説明した化学式2に従って、Cu層の堆積が生じる。

【0029】図1の化学気相堆積装置10において、前記基板表面において前記化学式2の反応を生じさせるには、前記化学式1に示したCu前駆体化合物を、前記化学気相堆積装置10の反応室まで輸送する必要がある。しかし、前記Cu前駆体化合物においては前記TMVSアダクトは容易に離脱してしまい、先に説明した化学式3で示す固形の析出物、あるいは金属相のCuそれ自身が、配管15あるいは気相原料供給ライン16Dの内壁に形成されやすい。かかる固形化合物が析出すると、前記処理容器11へのCu前駆体化合物の供給は不安定になる。

【0030】このため、本実施例による化学気相堆積装置10では、前記原料容器14中に保持されている液体状のCu前駆体化合物に過剰のTMVSを安定化剤として加え、前記化学式4で示されるTMVSアダクトの脱離反応の進行を抑制する。このように過剰の安定化剤を含むCu前駆体化合物の液体混合物を原料として使うことにより、配管15あるいは鍍う原料供給ライン16Dへの固形化合物の析出が抑制され、前記Cu前駆体化合物を前記処理容器11まで安定して供給することが可能になる。

【第2実施例】図2は、本発明の第2実施例による化学気相堆積装置100の構成を示す。

【0031】図2を参照するに、化学気相堆積装置100は概略的にはCu前駆体化合物を液体原料22として保持する原料容器21よりなる原料保持部20と、処理容器61を含むCu層の化学気相堆積がなされる処理部60と、前記液体原料22を前記原料保持部20から前記処理部60に輸送する供給系41と、前記処理容器61を排気する排気系80とにより構成されている。

【0032】最初に処理部60について説明すると、前

記処理容器61は排気ポート61Aにより排気され、被処理基板62を担持する載置台63を含み、前記載置台63中には前記基板62を加熱するヒータ63Aが設けられている。前記基板62は、前記載置台63上に図示を省略した静電チャックあるいは機械的チャックなどにより保持される。

【0033】前記処理容器61中には、さらに前記載置台63上の基板62に対向するように、複数の貫通孔64Aを有するシャワーヘッド64が配設され、前記シャワーヘッド64には、前記処理容器61の外壁に形成された開閉弁V1を介して、Cu<sup>++</sup>(hfac)TMVS等のCu前駆体化合物が、気相状態で供給される。ここで、前記開閉弁V1は、前記供給系40の一部を構成する。かかるCu前駆体化合物の供給の結果、前記基板62上には、先に化学式2で説明した表面反応に従ってCu層が形成される。

【0034】さらに、前記処理容器61には、前記排気ポート61Aにおいて、開閉弁V2、トラップ82、別の開閉弁V3、第1のポンプ、第2のポンプ84およびコールドトラップ85を含む主排気ライン81が接続され、前記化学式2で説明したCu<sup>++</sup>(hfac)<sub>2</sub>やTMVSなどの反応生成物が前記主排気ライン81を介して排気・除去される。トラップ82、85は未反応の前駆体化合物等を除去するために設けられている。

【0035】前記供給系40は、前記原料容器21中に液体状態で保持されているCu前駆体化合物22を加圧するAr等よりなる高圧ガス源41と、前記高圧ガス源41中の高圧ガスを前記原料容器21に導き、前記原料容器21中の液体Cu前駆体化合物22を加圧する加圧ガス配管42とを有し、前記加圧ガス配管42には開閉弁42A、42Bおよびキャパシタンスマノメータ等よりなる高精度圧力計42Cが形成されている。

【0036】このように前記原料容器21中に導入された加圧ガスは前記原料容器21中の液体Cu前駆体化合物22を加圧し、前記加圧された液体Cu前駆体化合物22は原料供給ライン43を介して、前記処理容器に隣接して着脱自在に設けられた副室45に供給される。前記原料供給ライン43には開閉弁43A、43Bおよび52D'が設けられ、さらに液体流量制御装置44が前記ライン43中を供給される液体Cu前駆体化合物22の流量を制御する。

【0037】前記副室45には空間45Aが形成されており、前記原料供給ライン43を介して供給された液体Cu前駆体化合物22は前記空間45A中に着脱自在に配設された容器45B中に滞留し、図示しない熱源により加熱・気化される。気化したCu前駆体化合物22は、前記開閉弁V1を開放することにより、前記処理容器61中のシャワーヘッド64に供給される。前記容器45Bは着脱自在に構成することにより、析出物が生じたり不純物による汚染が生じた場合に容易に洗浄するこ

とが可能になる。

【0038】ところで本実施例では、前記Cu前駆体化合物22が前記副室45に前記原料供給ライン43を介して供給される際に、先に化学式3で説明したTMVS等の、Cu(hfac)前駆体化合物を安定化させる安定化剤の脱離を抑制するために、前記原料容器21中に前記Cu前駆体化合物22を、TMVSとの液体混合物ないし溶液の形で保持する。こうすることで、先に化学式4で説明したように、前記溶液中におけるTMVSの活動度が増大し、TMVSの脱離反応の進行が妨げられ

る。  
【0039】一方、このようなTMVSを過剰に含んだ液体前駆体混合物22を前記副室45において気化させた場合、これをそのまま前記開閉弁V1を介して前記シャワーヘッド64に供給すると、前記基板62上に堆積したCu層の膜質、特にその平坦性が著しく劣化してしまう。そこで本実施例においては、前記副室45に、前記着脱自在容器45Bに滞留した液体前駆体混合物22から、過剰なTMVS成分のみを除去する構成を設ける。

【0040】より具体的に説明すると、前記副室45は、前記反応容器61上に前記開閉弁V1の一部を構成するシール部材45aを介して着脱自在に設けられた円筒形ないし矩形の枠状部分451と、前記枠状部分451上に別のシール部材45bを介して着脱自在に設けられ、前記着脱自在容器45Bを保持する蓋状部分45、とよりなり、前記枠状部分451には、前記排気系80の一部を構成するバイパス排気ライン86が開閉弁V4を介して接続される。

【0041】かかる構成では、前記開閉弁V1を閉じ前記開閉弁V4を開くことにより、前記副室45中の空間45Aが排気される。これにより、前記副室45中において前記液体前駆体混合物22から放出された過剰のTMVS等の安定化剤が前記排気系80を介して除去される。前記副室45には、さらに水素ガスボンベ等よりなる高圧ガス源46からのH<sub>2</sub>ガスがスウィープガスとして、開閉弁47A、キャパシタンスマノメータ47B、開閉弁47C、マスフローコントローラ47Dおよび開閉弁47Eを含むスウィープガスライン47を介して供給され、前記排気ライン86を介した前記副室45の排気工程の後、前記開閉弁V4を閉じ前記開閉弁V1を開くことにより、前記副室45中の着脱自在容器45Bに保持されている、過剰のTMVS成分を除去されたCu<sup>++</sup>(hfac)TMVS前駆体化合物の蒸気が、前記開閉弁V1を介して前記反応容器61中のシャワーヘッド64に、前記H<sub>2</sub>スウィープガスと共に供給される。その結果、前記基板62の表面において前記化学式2の反応によるCuの堆積が生じ、所望の膜質の優れたCu層が前記基板62上に得られる。

【0042】図2の化学気相堆積装置100では、さら

に前記高圧ガス源46のH<sub>2</sub>ガスが開閉弁48A、マスフローコントローラ48Bおよび開閉弁48Cよりなる圧力調整ライン48を介して前記処理部60の処理容器61に供給され、前記処理容器61の内圧を所定の圧力に維持する。また、図2の化学気相堆積装置100では、前記液体原料供給ライン43をバージするAr等のバージガスを保持する高圧ガス源51が設けられ、前記バージガスは、前記高圧ガス源51から、開閉弁52A、キャパシタンスマノメータ52Bおよび別の開閉弁52Cを含むバージガスライン52を介して前記液体原料供給ライン43に供給される。そこで、前記副室45A入口の開閉弁52D'を閉鎖し前記開閉弁43Bの下流側に配設されたドレイン開閉弁52Dを開放することにより、前記液体原料供給ライン43中に滞留していた液体前駆体化合物は、ドレインに排出される。さらに、図2の化学気相堆積装置100では、図示を省略したが、前記液体原料供給ライン43中に析出した析出物を溶解させる溶媒を前記液体原料供給ライン43に供給する構成が設けられる。また、前記溶媒は、別の開閉弁52Eおよび前記開閉弁52D'を介して前記副室45に直接に供給するようにしてもよい。そうすることで、前記副室45の内壁面上に析出していた析出物を溶解することが可能になる。

【0043】以下、図2の化学気相堆積装置100の動作を、図3のフローチャートを参照しながら説明する。図3を参照するに、前記化学気相堆積装置100の運転は、以下のように実行される。

#### ステップ1

まず前記開閉弁V1、V4、47Eおよび48Cが閉鎖され、前記ポンプ83および84を駆動し、さらに前記開閉弁V2を開放することにより前記処理容器61を真空排気する。この状態で、被処理基板を前記処理室61中に図示しないロードロック機構を介して導入し、前記基板載置台63上に、前記基板62として保持する。

#### ステップ2

次に前記ヒータ63Aを駆動して前記基板62の温度を所定温度に上昇させると共に前記開閉弁V2を閉じ、前記開閉弁48Cを開いて前記処理容器61内にH<sub>2</sub>ガスを所定の圧力まで導入する。前記開閉弁V1、V4、47Eは閉じたままとする。

【0044】これと同時に前記開閉弁43Bを開き、前記副室45B中に前記原料容器21から、Cu<sup>++</sup>(hfac)TMVS等のCu前駆体化合物をTMVS中に混合した液体混合物を、前記原料供給ライン43を介して導入する。かかる液体混合物は、前記副室45中の容器45B中に滞留するが、先にも説明したようにTMVSを過剰に含んでおり、その活動度が大きいので、化学式4で説明した反応の進行は抑制され、その結果前記原料供給ライン43中を輸送される際にも、Cu<sup>++</sup>(hfac)TMVS前駆体化合物からTMVSリガンドが離脱

10

20

30

40

50



することはほとんどない。

#### ステップ3

次に、前記開閉弁43B、48Cおよび52D'を閉じ、前記開閉弁V4を開いて前記副室45中に滞留している液体前駆体混合物から、過剰のTMVSを前記排気系80により排出・除去する。この状態では、前記開閉弁V1、V2、47Eも閉じたままである。前記副室45は所定の温度に保持されており、その結果前記副室45中の空間45Aでは、前記Cu<sup>++</sup>(hfac)TMVS液体前駆体化合物の気化が生じる。

#### ステップ4

次に、前記開閉弁V4を閉じ、前記開閉弁V1および前記開閉弁47Eを開いて前記副室45の空間45A中の気化したCu<sup>++</sup>(hfac)TMVS前駆体化合物を、前記処理容器61中のシャワーヘッド64に供給する。さらに、前記開閉弁V2を開き、前記主排気ライン81を介して前記処理容器61を排気しながら、前記載置台63上の被処理基板62上に、所望のCu層の堆積を行なう。

【0045】ステップ4の後、工程は先のステップ1に戻り、被処理基板62が新しい基板に交換され、ステップ1~4が繰り返される。

〔第3実施例〕図4は、本発明の第3実施例による化学気相堆積装置200の構成を示すただし図4中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。簡単のため、図4は主に前記化学気相堆積装置200のうち、処理容器61および副室45の構成のみを示す。

【0046】図4を参照するに、前記副室45は前記処理容器61中に設けられたシャワーヘッド64中に形成されており、前記処理容器61上にシール部材を介して設けられた第1の枠状部分453と、前記第1の枠状部分453上に別のシール部材を介して設けられた第2の枠状部分454と、前記第2の枠状部分454上にベローズ456により上下に可動に保持された第3の枠状部分455とを含み、前記第3の枠状部分455上には図2の実施例における蓋状部材452に対応する外側容器457が保持されている。

【0047】前記外側容器457上には、図2の実施例と同様な着脱自在容器45Bが保持されており、前記着脱自在容器45B中には、前記液体原料供給ライン43中を供給されたCu前駆体化合物よりなる液体混合物が、前記開閉弁43Bおよび52D'を介して供給され、滞留する。本実施例においても、前記液体混合物として、図2の実施例と同様に、Cu<sup>++</sup>(hfac)TMVS等のCu前駆体化合物と過剰のTMVSとを含んだ液体混合物を使う。

【0048】前記外側容器457の上端部には、図2の構成における開閉弁V1に対応する開閉弁が、前記外側容器457上に設けられたシールリングV1。と、前記

第2の枠状部分454上に保持された弁座V1。とにより形成される。かかる構成では、前記可動枠状部分455を下方に駆動することにより前記開閉弁V1が開き、前記副室45中の空間45Aが前記ベローズ456を介して前記処理容器61中の外側部分と連通する。これにより、前記着脱自在容器45B中の原料液体前駆体化合物から気化したCu前駆体化合物が、前記空間45Aから前記シャワーヘッド64中に供給され、前記シャワーヘッド64のメッシュ64Aを介して前記載置台63上の基板62に供給される。かかる気相Cu前駆体化合物の供給を促進するため、前記副室45には図2の実施例と同様にスウィープガスライン47が接続されており、前記スウィープガスライン47中の開閉弁47Eを開くことにより、前記気相前駆体化合物が、前記スウィープガスライン47から供給されるスウィープガスと共に前記シャワーヘッド64へ、またさらに前記基板62へと供給される。

【0049】一方、前記可動枠状部分455を上方に駆動すると前記シールリングV1。が前記弁座V1。に係合し、前記開閉弁V1は閉鎖される。一方前記副室45には前記空間45Aを排気するように、開閉弁V4を備えたバイパス排気ライン86が図2の実施例と同様に接続されているため、この状態で、前記開閉弁V4を開放することにより、図3の前記ステップ3に対応して、前記副室45中の前記空間45Aを前記バイパス排気ライン86を介して排気することが可能になる。かかる副室45の排気工程を、前記ステップ4の堆積工程に先行して実行することにより、前記副室45において供給される液体混合物から、過剰の安定化剤を除去でき、前記ステップ4の堆積工程を歩留まり良く実行することが可能になる。

〔第4実施例〕図5は、本発明の第4実施例による気相堆積装置300の構成を示す。ただし図5中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

【0050】図5を参照するに、本実施例による気相堆積装置300は、図2あるいは図4で説明した副室45を含む供給系40と、前記処理容器61を含む処理部60とを有するが、前記副室および処理容器61は、排気系80Aにより排気される。より具体的には、前記排気系80Aは先に図2で説明した排気系80と同様に、開閉弁V4を備え前記副室45を排気するバイパス排気ライン86と、また前記処理容器61は図2で説明した、開閉弁V2、トラップ82、開閉弁V3およびポンプ83、84を順次下流側に向かって配設した主排気ライン81により排気されるが、本実施例による排気系80Aでは、さらに開閉弁V5を備え前記主排気ライン81のうち前記処理容器61と開閉弁V2との間の部分と前記開閉弁V3とポンプ83との間の部分とをバイパスする第2のバイパスライン87と、開閉弁V6を備え前記主排気ライン81のうち前記トラップ82と前記開閉弁V

10

20

30

40

50

3との間の部分と前記ポンプ83とポンプ84との間の部分とをバイパスする第3のバイパスライン88とが設けられている。ただし、図5の排気系80A中、図2のコールドトラップ85は簡単のため図示を省略してある。図5の構成では、また前記主排気系81が接続される前記処理容器61の排気ポート61Aに、処理容器61内の圧力制御のため、スロットルバルブ61aが設けられている。

【0051】以下、図5の化学気相堆積装置300の動作を、図6のフローチャートを参照しながら説明する。 10  
ステップ11

図6を参照するに、最初にステップ11で開閉弁V1、V2、V3が閉鎖され、開閉弁V4、V5、V6が開放される。その結果、前記処理容器61は前記バイパスライン87を介してポンプ83および84により真空中に排気され、同時に前記副室45が前記バイパスライン86、トラップ82およびバイパスライン88を含む経路に沿って、前記ポンプ84により排気される。

【0052】従って、前記ステップ11では、前記図3のステップ1に対応する前記処理容器61の排気および 20  
基板の導入・排出と、図3のステップ3に対応する副室45の排気、およびこれに伴う原料混合物からの過剰なTMVSの除去が、実質的に同時になされる。その際、前記副室45の排気経路には、前記トラップ82が含まれるため、ポンプ84が前記副室から除去されるTMVS等の化合物により汚染あるいは損傷されることがない。

#### ステップ12

次に、ステップ12において、前記処理容器61の内圧が、図3のステップ2の工程と同様に所定の圧力に 30  
設定される。

#### ステップ13

さらにステップ13において前記開閉弁V1、V2、V3が開放され、開閉弁V4、V5、V6が閉鎖される。その結果、ステップ13においては前記副室45中において気化し、過剰のTMVSを既に除去されたCu<sup>++</sup>(hfac)TMVS前駆体化合物が、前記開閉弁V1を介して前記処理容器61中に導入され、所望のCu層の堆積が、前記基板62上において、先に説明した化学式2に従って生じる。その際に生成した不要な反応生成物は、前記トラップ82を介してポンプ83、84により排気・除去される。

【0053】前記ステップ13の工程の後、処理は前記ステップ11の工程に戻り、前記処理容器61は真空中に排気された状態で、前記基板62が図示していないロードロックを介して導入された新しい被処理基板に置き換えられ、ステップ12および13の工程が繰り返される。このように、図6のフローチャートを図3のフローチャートと比較すると、前記処理容器61の排気工程と前記副室45の排気工程とが、前記ステップ11におい 50

て実質的に同時に実行できるため工程数が減少し、その結果、かかる化学気相堆積装置300を使うことにより、Cu層の化学気相堆積処理のスループットを向上させることができる。

【第5実施例】図7は、本発明の第5実施例による化学気相堆積装置400の構成を示す。ただし図7中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

【0054】図7を参照するに、化学気相堆積装置400は汎用の化学気相堆積装置であり、原料供給ライン401を介して気相前駆体化合物を処理容器61に供給し、前記処理容器61中において堆積を行なう構成を有するが、前記処理容器61の排気のために図5で説明した排気系80Aを使う。かかる構成では、前記バイパスライン86が、前記原料供給ライン401中において前記開閉弁V1の上流側の部分と前記主排気ライン81のうち、前記開閉弁V2とトラップ82との間の部分をバイパスするように形成されており、他にバイパスライン87、88が図5の構成と同様に形成されている。

【0055】図7の化学気相堆積装置では、前記処理容器61中における化学気相堆積の際には前記開閉弁V1、V2、V3を開放し、前記開閉弁V4、V5、6を閉鎖することにより、前記気相原料を前記処理容器61に導入し、反応生成物を前記主排気ライン81を介して排気することができる。これに対し、例えば前記原料供給ライン401をバージする等の作業を行なう場合には、前記開閉弁V1、V2、V3を閉鎖し、前記開閉弁V4、V5、V6を開放する。かかる排気系80Aの制御により、前記バージ作業中に同時に前記処理容器61を真空排気することができ、これに伴い前記バージ作業中に前記処理容器61中における基板の入れ替え等を行なうことが可能になる。また、かかるバージ作業の間、バージされる気体あるいは液体はトラップ82を通過させられるため、ポンプ84が損傷する等の問題は生じない。

【0056】以上本発明を、主にCu<sup>++</sup>(hfac)TMVSを液体原料として使うCu層形成のための化学気相堆積装置を例に説明したが、前記液体原料はCu<sup>++</sup>(hfac)TMVSに限定されるものではなく、本明細書の始めの部分でも説明したように、ジメトキシメチルビニルシラン(DMOMVS)、メトキシジメチルビニルシラン(MODMVS)、トリメトキシビニルシラン(TMOV S)、トリエトキシビニルシラン(TEOV S)、エトキシメトキシメチルビニルシラン(EOMOMVS)、ジエトキシメチルビニルシラン(DEOMVS)、ジエトキシメトキシビニルシラン(DEOMOV S)、エトキシジメトキシビニルシラン(EODMOV S)、エトキシジエチルビニルシラン(DEOEVS)、ジエトキシエチルビニルシラン(DMOEV S)、ジメトキシエチルビニルシラン(DMOEV S) 50

S), エトキシジメチルビニルシラン (EODMV S), メトキシエチルビニルシラン (MODEV S), およびエチルメトキシメチルビニルシラン (EMOMVS) 等、様々な (メトキシ) (メチル) シリロレフィンリガンドで安定化させた揮発性Cu前駆体化合物を使うことができる。

【0057】また、本発明は、有機金属化合物を原料とするCu層の有機金属化学気相堆積に限定されるものではなく、例えばTiCl<sub>4</sub>のような無機液体原料を使ったTi層の化学気相堆積等、他の膜の化学気相堆積一般

【0058】

【発明の効果】本発明によれば、TMVS等の安定化剤で安定化させた液体前駆体化合物を、前記安定化剤を過剰に含む液体混合物の形で輸送することにより、前記液体前駆体化合物を化学気相堆積装置の処理容器近傍に設けた副室まで、安定に輸送することができる。さらに前記副室において過剰の安定化剤を除去し、さらに前記前駆体化合物を気化して前記処理容器に供給することにより、高品質の堆積膜を得ることが可能になる。

【0059】さらに、本発明によれば、前記副室および処理容器の排気系にバイパスラインを設けることにより、前記副室の排気と前記処理容器の排気とを同時に、しかも独立して行なうことが可能になり、処理の効率が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例による化学気相堆積装置の構成を示す図である。

【図2】本発明の第2実施例による化学気相堆積装置の構成を示す図である。

【図3】図2の化学気相堆積装置の動作フローチャートを示す図である。

【図4】本発明の第3実施例による化学気相堆積装置の構成を示す図である。

【図5】本発明の第4実施例による化学気相堆積装置の構成を示す図である。

【図6】図5の化学気相堆積装置の動作フローチャートを示す図である。

【図7】本発明の第5実施例による化学気相堆積装置の構成を示す図である。

【符号の説明】

10, 100, 200, 300, 400 化学気相堆積装置

11, 61 処理容器

11A, 48 圧力調整ライン

12, 63 載置台

12A, 63A ヒータ

13 シャワーヘッド

14, 21 原料容器

15, 43 原料供給ライン

15A, 15C, 15D, 16B, 16C, 16E 開閉弁

15B 液体流量制御装置

16 気化器

16A スウィープガスライン

20 原料保持部

22 液体原料混合物

40 原料供給系

41 加圧ガス源

42 加圧配管

42A, 42B, 43A, 43B, 47A, 47C, 48A, 48C, 52D, 52D' バルブ

20 45 副室

45A 空間

45B 着脱自在容器

45a, 45b シール

451, 453, 454 棒状部分

452 蓋状部分

455 可動棒状部分

456 ベローズ

52E 開閉弁

42C, 52B, 47B キャパシタンスマノメータ

30 46 スウィープガス源

47D, 48B マスフローコントローラ

51 バージガス源

52 バージライン

61A 排気ポート

64A メッシュ

80, 80A 排気系

81 主排気ライン

82, 85 トラップ

83, 84 ポンプ

40 401 気相原料供給ライン

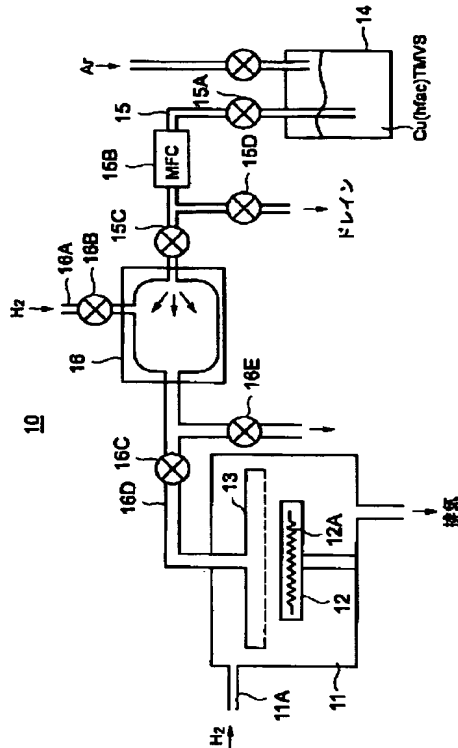
V1, V2, V3, V4, V5, V6 開閉弁

V1, シール

V1, 弁座

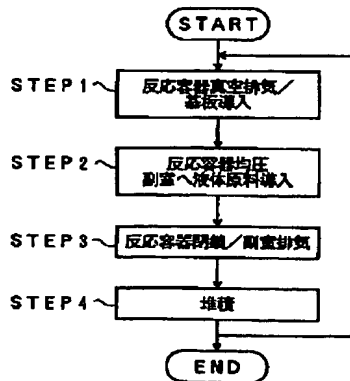
【図1】

本発明の第1実施例による化学気相堆積装置の構成を示す図



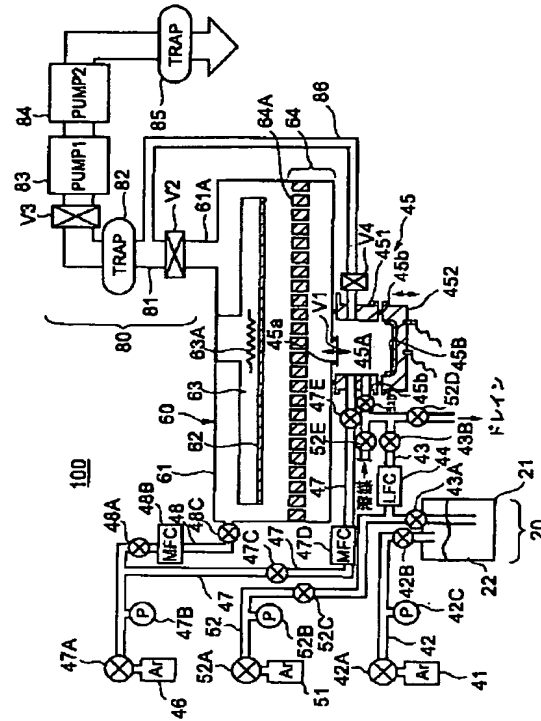
【図3】

図2の化学気相堆積装置の動作フローチャートを示す図



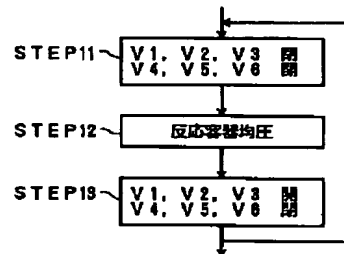
【図2】

本発明の第2実施例による化学気相堆積装置の構成を示す図



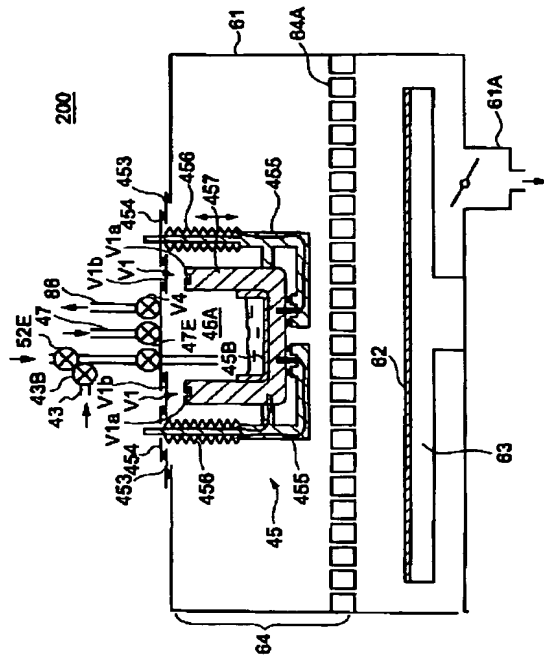
【図6】

図5の化学気相堆積装置の動作フローチャートを示す図



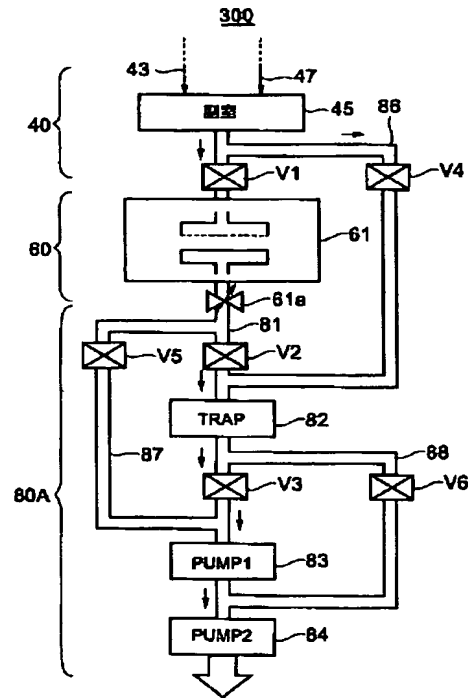
【図4】

本発明の第3実施例による化学気相堆積装置の構成を示す図



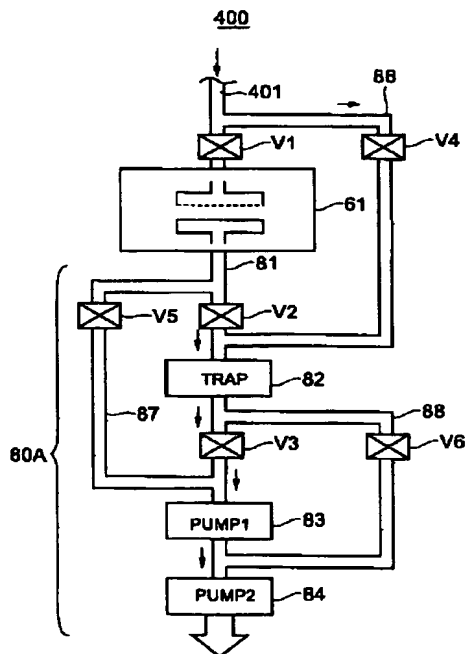
【圖5】

本発明の第4実施例による化学気相堆積装置の構成を示す図



【圖 7】

本発明の第5実施例による化学気相堆積装置の構成を示す図



フロントページの続き

(72)発明者 星野 智久  
山梨県韮崎市穂坂町三ッ沢650 東京エレ  
クトロン株式会社内

Fターム(参考) 4K030 AA06 AA11 AA17 BA01 EA01  
EA05 EA11 KA23  
4M104 BB04 BB14 DD44 DD45 HH20